Organische Flüssigkeiten
als Lösungsmittel
für anorganische Salze.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 14. JUNI 1894

VON

Stanislaus von Laszczynski

aus Grabów.

OPPONENTEN:

Herr v. Nencki, stud. techn.
„ v. Janowski, stud. phil.
„ v. Dmochowski, stud. agr.

BERLIN.
C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).
Linkstrasse 16.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0103

Parentibus carissimis

auctor.

Die Löslichkeit von Metallsalzen in Glycerin machte Klever[1] zum Gegenstande einer Arbeit.

Timofeiew[2] bestimmte die Löslichkeit von Jodkadmium und Quecksilberchlorid in Methyl-, Aethyl-, und Propylalkohol.

A. Etard[3] untersuchte die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur bei Kupferchlorid und Quecksilberchlorid in den fünf ersten Alkoholen der Paraffinreihe, ferner in Aether, Aceton und Aethylacetat.

J. W. Retgers[4] verwandte Jodmethylen als Lösungsmittel und untersuchte darin die Löslichkeit der Jodide von Quecksilber, Zinn, Wismuth, Antimon und Arsen.

W. H. Krug und K. P. Mac Elroy[5] haben, meist nur qualitativ, die Löslichkeit anorganischer Salze in Aceton untersucht.

Die jüngste Arbeit auf diesem Gebiete stammt von C. A. Lobry de Bruyn[6]; in seiner Abhandlung „Methyl- und Aethylalkohol als Lösungsmittel" finden sich Angaben über die Löslichkeit einer grossen Zahl anorganischer Salze in den erwähnten Flüssigkeiten; jedoch beziehen sie sich nur auf Zimmertemperatur.

---

[1] Bull. Soc. Chim. 18. 372.

[2] Compt. rend. 112. 1223.

[3] Compt. rend. 114. 112.

[4] Zeitschr. für anorg. Chem. 3. 252.

[5] Washington Chem. Soc. 10/3. (Chem. Centr. Bl. 1892. II. 157.)

[6] Zeitschr. f. physik. Chem. 10. 782.

Experimenteller Teil.

In der vorliegenden Arbeit wurden als Lösungsmittel verwandt: Aethylaether, Aethylacetat, Aceton, Amylalkohol, Benzol, Anilin, Pyridin.

Was die Salze anbetrifft, so war die Zahl der löslichen sehr beschränkt; ausserdem waren selbst unter den löslichen viele zur Untersuchung ungeeignet, da sie mit den Lösungsmitteln Verbindungen eingingen oder auch durch dieselben zersetzt wurden.

Umstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der qualitativen Versuche.

Chloroform löste keines der erwähnten Salze; Nickelchlorür und Chromchlorid erwiesen sich als unlöslich in den obigen Flüssigkeiten. Ausser den wasserfreien wurden noch mehrere hydratierte Salze untersucht; so

in Aether: $SnCl_2 + 2aq$ und $CuCl_2 + 2aq$,

in Aethylacetat: $SnCl_2 + 2aq$,

in Aceton: $CuCl_2 + 2aq$, $CoCl_2 + 2aq$, $Bi(No_3)_3 + 5aq$.

Die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Aether, Aethylacetat und Aceton ist schon von A. Etard in der angeführten Arbeit ermittelt worden; der Voll-

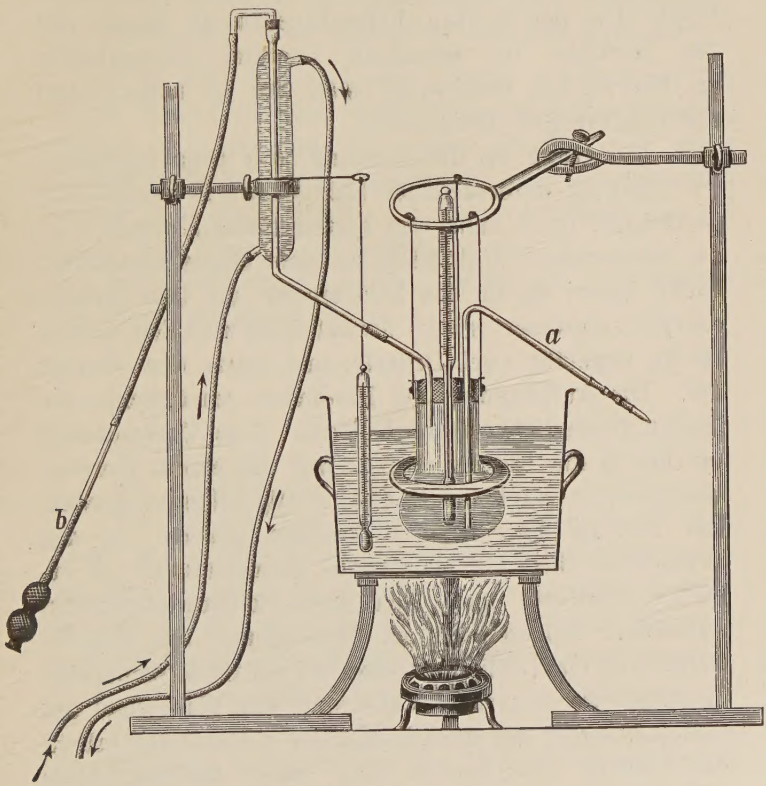
ständigkeit halber wurden hier die Versuche wiederholt, zumal da sich in der Etardschen Abhandlung nur die Löslichkeits-Kurven, jedoch keine Zahlenangaben finden.

Salz	Aethyl-aether	Aethyl-acetat	Aceton	Amyl-alkohol	Benzol	Anilin	Pyridin
KJ	—	—	löslich	—	—	—	wenig löslich
KCNS	—	wenig löslich	löslich	löslich	—	—	löslich
LiCl	—	—	löslich	—	—	—	lösl. u. bildet Kryst.-Pyrid. Verb.-
$CoCl_2$	—	wenig löslich	lösl. u. bildet Kryst.-Acet.-Verb.	—	—	löslich und bildet Verbindung.	
Fe_2Cl_6	löslich u. zers. sich	löslich u. zers. sich	löslich u. zers. sich	—	löslich	löslich und zersetzt sich	
$CuCl_2$	—	—	löslich	—	—	lösl. und bildet Verbindung od. zersetzt sich	
PbJ_2	—	—	wenig löslich	wenig löslich	—	löslich	lösl. u. bildet Ver.(?)
$HgCl_2$	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich und bildet Verbindung.	
HgJ_2	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich und bildet Verbindung.	
$AgNO_3$	—	—	wenig löslich	löslich u. zers. sich	—	—	—

Beschreibung der Versuchsmethode.

Zur Bestimmung der Löslichkeit diente ein, circa 500 CC. haltender, weithalsiger Kolben mit einem eingeschliffenen Glasstopfen[1].

Der Stopfen war an drei Stellen durchbohrt und in die Bohrungen kurze Glasröhren eingeschmolzen.



[1] Die Zusammensetzung dieses Apparates ist von Hrn. Prof. Landolt angegeben worden.

In der einen Röhre war mit Kork und Kautschukschlauch ein Thermometer befestigt; die zweite Röhre wurde mit einem Rückflusskühler verbunden; in der dritten liess sich ein Glassrohr auf und nieder bewegen, dessen oberes Ende umgebogen war: Der Kolben wurde mit Bindfaden an den Ring eines Stativs aufgehängt; als Wasserbad benutzte ich einen grossen emaillierten Topf. Um den Kolben hereintauchen zu lassen und den Auftrieb bei specifisch leichten Flüssigkeiten zu überwinden, beschwerte man ihn je nach Bedarf mit ringförmigen Bleiplatten.

Der Gang der Bestimmung war etwa folgender:

Das zu untersuchende Salz wurde in den Kolben geschüttet; (man nahm am besten kleine Krystalle, da das feingeriebene Salz leicht zu einer Masse zusammenbackt, indem durch das Zerkleinern die Oberflächenenergie vergrössert wird;) darauf füllte man den Kolben bis zu ungefähr zwei Dritteln, und setzte den Stopfen auf. Die Aufhängung auf Bindfaden ermöglichte die leichte Beweglichkeit des Kolbens. Das Thermometer tauchte in die Lösung ein; es war mit einem Normalthermometer verglichen und als richtig befunden worden, Ein zweites Thermometer tauchte aussen in das Wasserbad ein. Um konstante Temperaturen zu erhalten, bediente man sich eines Schlangenbrenners; ausserdem befand sich im Wasserbade ein Rührer. Sollte nun die Löslichkeit etwa bei der Siedetemperatur bestimmt werden, so brachte man das Wasserbad auf dieselbe, setzte den Rückflusskühler in Gang und erhielt die Lösung eine Stunde lang unter fortwährendem Schütteln im Sieden. Darauf öffnete man die Röhre *a*, die bis dahin mit Kautschukschlauch und Glasstopfen verschlossen war, und blies vermittelst eines Gummi-

ballons durch den Schlauch *b* und durch den Rückflusskühler, so dass die Lösung wie aus einer Spritzflasche herausgetrieben wurde und durch das Rohr *a* in ein vorgehaltenes Kölbchen floss.

Um suspendierte oder ungelöste Teilchen aufzufangen, war an der Röhre *a* an dem Ausflussende ein Stückchen Glassrohr mit entfetteter Watte angebracht; die Watte hielt dann alle festen Teilchen zurück.

Das Kölbchen mit der Lösung wurde dann mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verstopft, gewogen, darauf das Lösungsmittel unter Durchleitung eines trockenen Luftstromes abgedampft und das Kölbchen wieder gewogen, woraus sich das Verhältnis des gelösten Salzes zum Lösungsmittel ergab.
Bei manchen Salzen musste der Gehalt der Lösung analytisch bestimmt werden.

Die Versuche.

Aethylaether.

1. Fe_2Cl_6 in Aethylaether.

Das wasserfreie sublimierte Eisenchlorid verbindet sich unter bedeutender Wärmeentwickelung mit dem Aether zu halbflüssigen, gallertartigen Massen, die sich nicht immer im Ueberschuss lösen. Dampft man eine verdünnte Lösung auf dem Wasserbade ab, so hinterbleibt eine braune, amorphe Substanz, die aetherhaltig ist, und selbst auf 100° erwärmt erst nach längerer Zeit unter Bildung von Oxychlorid und Kohle sich zersetzt. Ihre Zusammensetzung war nicht konstant.

2. $CuCl_2+2aq$ in Aethylaether.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile d. Lösungsmitt.
13.4923	0.0121	16°	0.11
9.4090	0.0078	16°	0.10
8.7480	0.0077	35°	0.11

Die Löslichkeit ist konstant; die grünliche Lösung zersetzt sich beim Abdampfen teilweise zu Cu_2Cl_2. Es musste daher dieses vor dem Wägen mit etwas Salzsäure und Salpetersäure behandelt werden.

3. $HgCl_2$ in Aethylaether.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmitt.
22.7145	1.3555	0°	6.35
9.1673	0.5553	18°	6.44
10.6467	0.6389	35.5°	6.38

Die Löslichkeit ist konstant.

4. HgJ_2 in Aethylaether.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile d. Lösungsmitt.
6.2314	0.0403	0°	0.65
6.0611	0.0380	0°	0.62
8.4992	0.0820	36°	0.97
5.9097	0.0576	36°	0.98

Die Löslichkeit wächst mit steigender Temperatur.

5. $SnCl_2+2aq$ in Aethylaether.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gel. wasserf. Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmitt.
3.7467	0.3280	0°	11.41
5.9564	0.5250	0°	11.48
4.2205	0.3683	16°	11.38
4.1197	0.3594	35.5°	11.38

Die Löslichkeit ist konstant; das Zinnchlorür wurde wasserfrei gewogen und die Zahlen auf das wasserhaltige Salz umgerechnet.

Aethylacetat.

6. KCNS in Aethylacetat.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmitt.
8.0403	0.0353	0°	0.44
5.5836	0.0223	14°	0.40
8.0267	0.0161	79°	0.20

Die Löslichkeit nimmt ab mit steigender Temperatur.

7. $CoCl_2$ in Aethylacetat.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile d. Lösungsmitt.
6.0256	0.0043	14°	0.07
3.8661	0.0038	14°	0.09
5.7505	0.0150	79°	0.27
7.5442	0.0190	79°	0.25

Die Löslichkeit wächst mit der Temperatur.

Das Kobaltchlorürhydrat löst sich nicht in Aethylacetat.

8. $HgCl_2$ in Aethylacetat.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmittels a. d. Gleich.		B—R d
			beobachtet	berechnet	
5.0084	1.1228	0°	28.89	28.93	— 0.04
4.7249	1.0617	0°	28.97	28.93	+ 0.04
4.1849	0.9416	13°	29.03	29.44	— 0.41
7.6918	1.8068	35°	30.70	30.71	— 0.01
6.9972	1.6452	35°	30.72	30.71	+ 0.01

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmittels a. d. Gleich. beobachtet	berechnet	B—R d
4.3773	1.0580	48°	31.87	31.70	+ 0.17
7.6008	1.8787	60°	32.83	32.77	+ 0.06
6.8758	1.6947	60°	32.70	32.77	— 0.07
6.0259	1.6007	83°	36.17	35.24	+ 0.93
6.6601	1.7555	83°	35.80	35.24	+ 0.56

$L = 28.93 + 0.0325t + 0.000525t^2$.

Die Löslichkeit wächst bei steigender Temperatur. Bei längerem Kochen trübt sich die Lösung von etwas Hg_2Cl_2; doch ist die Menge davon sehr gering.

9. HgJ_2 in Aethylacetat.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsm.
3.8733	0.0597	— 2°	1.56
7.2667	0.1012	— 2°	1.41
5.5806	0.0858	17.5°	1.56
6.1697	0.1000	21°	1.64
5.8423	0.0913	22°	1.58
5.9747	0.1474	40°	2.53
5.5840	0.1730	55°	3.19
7.0205	0.2972	76°	4.42
6.9630	0.2812	76°	4.20

Betrachten wir die Kurve, welche die Löslichkeit graphisch darstellt, so zeigt es sich, dass sie aus zwei Stücken besteht. Bis etwa 23° ist die Löslichkeit konstant; in diesem Punkte aber erfährt sie eine plötzliche Richtungsänderung; sie steigt von nun an proportional der Temperatur. Da beim Abdampfen der, bei verschiedenen Temperaturen, gesättigten Lösungen das zurückbleibende Salz bald reingelbe Farbe hatte, bald mit rotem untermischt war, so lag die Vermutung

nahe, dass oberhalb 23° beide Modifikationen des Quecksilberjodids nebeneinander in Lösung existieren, und dass die Richtungsänderung der Löslichkeit diesem Umstand zuzuschreiben sei. Um dies nachzuweisen, wurde die bei 76° gesättigte Lösung im Kölbchen bis auf 0° abgekühlt; dabei krystallisierte ein Teil des gelösten Salzes in roter Modifikation aus. Die Lösung wurde nun von dem ausgeschiedenen Salze, welches sich an den Wänden angesetzt hatte, in ein anderes Kölbchen abgegossen und abgedampft; wobei rein gelbes Salz zurückblieb; dasselbe war sehr stabil und blieb tagelang unverändert.

In 15.0613 gr der bei 76° gesättigten Lösung waren gelöst 0.3970 gr der roten Modifikation
und 0.2361 „ „ gelben „ „

Zusammen 0.6331 gr HgJ_2, oder in 100 Teilen Aethylacetat 4.38 Teile HgJ_2, wovon auf das rote 2.75 Teile und auf das gelbe 1.63 Teile, was mit den vorherigen Bestimmungen sehr gut übereinstimmt.

Dass beide Modifikationen von HgJ_2 neben einander in Lösung bestehen können, hat schon J. W. Retgers für das Jodmethylen als Lösungsmittel nachgewiesen; bei dem Abkühlen der warmgesättigten Lösung erhielt er gelbe Krystalle, bei weiterem Abkühlen rote, also gerade umgekehrt wie in vorliegendem Falle; dies lässt sich jedoch leicht dadurch erklären, dass Jodmethylen bei 182° siedet, während die Umwandlungstemperatur des roten HgJ_2 in das gelbe bei 126° liegt; es kann daher zwischen 126° und 182° nur die gelbe Modifikation in Lösung bestehen und nur solche krystallisieren.

Von besonderem Interesse ist in unserem Falle die Aenderung der Löslichkeit; ich werde darauf noch zurückkommen.

10. $SnCl_2 + 2aq$ in Aethylacetat.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelöst. wasserfreien Salzes	Temp.	Teilewasserfr. Salz a. 100 T. d. Lösungsm.	T. $SnCl_2 + 2aq$ auf 100 T. d. L.
3.7275	0.8365	— 2°	26.17	31.15
10.2907	2.1406	— 2°	26.26	31.26
6.5854	1.4845	21°	29.10	34.64
8.1858	1.9222	23°	30.6	36.42
14.2453	5.5000	82°	62.8	74.75
12.1764	4.5950	82°	60.6	72.13

Die Löslichkeit wächst mit steigender Temperatur; bei 40° schmilzt das Salz, mischt sich jedoch nicht mit dem Lösungsmittel, sondern bildet unten eine getrennte, klare Schicht.

Aceton.

11. KJ in Aceton.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmittels a. d. Gleichg. beobacht.	berechn.	d
9.1372	0.2776	— 2.5	3.13	3.08	+ 0.05
8.4790	0.2498	— 2.5	3.04	3.08	— 0.04
8.9447	0.2163	22°	2.47	2.30	— 0.17
6.6918	0.1497	22°	2.29	2.30	— 0.01
7.6163	0.0930	56°	1.23	1.21	+ 0.02
11.0807	0.1292	56°	1.18	1.21	— 0.03

Die Löslichkeit nimmt ab mit steigender Temperatur.

$L = 3.00 - 0.0319\ t.$

12. KCNS in Aceton.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmitt.
9.1851	1.5502	22°	20.3
6.9269	1.2147	22°	21.2
5.5798	0.9495	58°	20.4

Die Löslichkeit ist konstant.

13. LiCl in Aceton.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmitt.
8.9601	0.3973	0°	4.64
10.5180	0.4595	0°	4.57
7.8125	0.3296	12°	4.40
10.9681	0.4301	25°	4.08
11.4293	0.4540	25°	4.13
4.1072	0.1491	46°	3.76
5.2125	0.1577	53°	3.12
7.7775	0.1635	58°	2.14
9.4752	0.1977	58°	2.13

Die Löslichkeit nimmt ab mit steigender Temperatur, jedoch in einer eigentümlichen Weise. Von 0° bis etwa 50° ist die Linie, welche die Löslichkeit darstellt eine Gerade; in diesem Punkte jedoch ändert sie ihre Richtung und fällt plötzlich viel bedeutender. Ob das Stück zwischen 50° und 58° auch eine Gerade ist, konnte wegen der Kleinheit des Intervalls nicht gut untersucht werden.

Eine bei niederer Temperatur gesättigte Lösung schied in höherer Temperatur harte, glänzende Oktaëder des wasserfreien Chlorlithiums ab; bei 58° scheint dagegen kein freies LiCl sondern ein LiCl + 1 Molekül

Aceton in Lösung zu existieren, da die bei 58° herausgenommene Probe durch Abdampfen bis auf 15% Gehalt an LiCl eingeengt werden konnte, ohne dass auch durch eingeworfene Krystalle von LiCl eine Ausscheidung dieses Salzes erfolgt wäre. Diese 15%ige Lösung, auf ein Uhrglas gebracht, erstarrte sofort krystallinisch in Nadeln; eine ungefähre Bestimmung der „Krystallacetonverbindung", in welcher noch überschüssiges Aceton sich befand, ergab:

in 1.4460 gr der Verbindung
0.5827 „ LiCl
0.8633 „ Aceton

LiCl : Aceton = 13.7 : 14.8 = 1 : 1.

Die Verbindung lässt sich in der Weise erhalten, dass man die bei 58° herausgenommene Probe bei 50° unter Durchleitung eines trocknen Luftstromes abdampft, bis alles erstarrt ist; sie ist sehr hygroskopisch, hält bei 100° hartnäckig Aceton zurück, verliert ihn aber vollständig über Schwefelsäure.

14. $CoCl_2$ in Aceton.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	In 100 Teilen des Lösungsmittels.
4.6541	0.3886	0°	9.11
9.9666	0.8471	22.5°	9.28

Das wasserfreie Kobaltchlorür löst sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Aceton; beim Erwärmen erfolgt dies sogleich. Wenn die dunkelblaue Lösung abgedampft wird, so wird sie koncentrierter, ohne dass etwas krystallisiert oder ausfällt. Erst, wenn in der Lösung ungefähr auf 1 Molekül $CoCl_2$ 1 Molekül Aceton sich befinden, erstarrt sie auf einmal zu einer dunkelblauen, trocknen Masse, die selbst bei

100° auf dem Wasserbade längere Zeit ohne merkliche Gewichtsabnahme erwärmt werden konnte. Diese Verbindung wird durch geringen Ueberschuss Aceton wieder flüssig; doch ist es schwer zu bestimmen, wie viel dazu nötig ist. Bei ungefähr 120° entweicht Aceton und $CoCl_2$ bleibt zurück.

I. In 0,5886 gr der Verb. waren 0.3886 gr $CoCl_2$
II. „ 0.6586 „ „ „ „ 0.4247 „ „
III. „ 1.2238 „ „ „ „ 0.8471 „ „

$CoCl_2$: Aceton = 30 : 34 (I)
= 33 : 41 (II)
= 65 : 65 (III) = 1 : 1.

Danach scheint der Körper aus 1 Molekül $CoCl_2$ + 1 Molekül „Krystallaceton" zu bestehen. Versuche, die Verbindung krystallisiert zu erhalten, misslangen; in allen Fällen wurde die Lösung dicker und dicker, bis sie schliesslich zu einer harten Rinde erstarrte. Nur wenn die Lösung durch Aether gefällt wurde, war der blaue Niederschlag unter dem Mikroskop krystallinisch und durchscheinend, trübte sich jedoch sofort durch Wasseraufnahme aus der Luft.

15. $CoCl_2 + 2$ aq in Aceton.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmitt.
4.8109	0.7164	0°	17.49
8.0323	1.1579	0°	16.84
5.4485	0.7982	25°	17.16
3.8524	0.5586	25°	16.96

In diesen Grenzen ist die Löslichkeit konstant; beim Erwärmen wird sie ganz ausserordentlich gross; es ist wahrscheinlich, dass sich die oben beschriebene Verbindung bildet; jedoch erhält man beim Abdampfen das unveränderte Salz $CoCl_2 + 2aq$.

16. $CuCl_2$ in Aceton.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmitt.
9.4422	0.1354	56°	1.45
9.0030	0.1195	56°	1.35

17. $CuCl_2 + 2$ aq in Aceton.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des metallischen Cu.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmitt.
9.8332	0.2970	0°	8.82
8.6020	0.2616	0°	8.89
10.0150	0.3069	13.5°	8.96
12.1696	0.3700	13.5°	8.88

Die dunkelgrüne Lösung zersetzt sich beim Erwärmen, wie beim Abdampfen; sie konnte daher nur bei niedrigeren Temperaturen untersucht werden. Da sich beim Abdampfen Cu_2Cl_2 und harzige Produkte bilden, so wurden die herausgenommenen Proben nach Verdünnung mit Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure und Salpetersäure eingedampft und darauf in Platintiegeln elektrolysiert. Aus dem metallischen Cu wurde $CuCl_2 + 2aq$ berechnet.

18. $HgCl_2$ in Aceton.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des metallischen Hg.	Temperat.	T. Salz a. 100 T. d. Lös. beobachtet	a. d. Gleichg. berechnet	d
6.3037	2.3043	0°	98.1	98.35	— 0.25
7.1912	2.6351	0°	98.6	98.35	+ 0.25
12.0964	4.7105	10°	111.7	110.95	+ 0.75
5.7343	2.2186	10°	110.2	110.95	— 0.75
10.6837	4.3915	18°	126.9	126.8	+ 0.10
4.9841	2.0561	18°	126.7	126.8	— 0.10

Die anfangs klare und farblose Lösung färbt sich nach kurzer Zeit rötlich; dann wird sie rot und

schliesslich braun; trotzdem bleibt sie klar, wenn man nicht über 20° hinausgeht; daher konnte sie nur bei niedrigerer Temperatur untersucht werden.

Die Löslichkeit steigt mit der Temperatur. Beim Erwärmen und folglich auch beim Abdampfen bildeten sich harzige Produkte und Hg_2Cl_2; daher wurde der Gehalt der Lösung analytisch bestimmt. Herausgenommene Proben wurden mit Wasser und Salzsäure verdünnt, in einen Kolben gespült und nach Reducierung mit $SnCl_2$ das metallische Quecksilber gewogen.

19. HgJ_2 in Aceton.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	T. Salz a. 100 T. d. Lös. a. d. Gleichung beobachtet	berechnet	d
6.3575	0.1749	— 1°	2.82	2.83	— 0.01
7.5963	0.2105	— 1°	2.85	2.83	+ 0.02
10.2559	0.3310	18°	3.33	3.36	— 0.03
6.8118	0.2241	18°	3.40	3.36	+ 0.04
7.6310	0.3447	40°	4.73	4.58	+ 0.15
8.9441	0.5092	58°	6.02	6.07	— 0.05
10.9325	0.6318	58°	6.13	6.07	+ 0.06

Die Löslichkeit wächst bei steigender Temperatur; das Salz scheidet sich sowohl beim Erkalten der heissgesättigten Lösungen wie beim Abdampfen der bei 0° gesättigten in roter Modifikation aus.

20. $AgNO_3$ in Aceton.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmitt.
8.1027	0.0288	14°	0.35
9.1503	0.0324	59°	0.35
9.3033	0.0331	59°	0.35

Die Löslichkeit ist konstant. Die Lösung ist klar und schwärzt sich erst nach einigen Tagen unter Abscheidung von Silber. Von Interesse war es, da KJ in Aceton löslich, zu beobachten, wie sich die Lösungen beider Salze zu einander verhalten. Beim Eingiessen der Lösung von KJ in die Lösung von $AgNO_3$ bildete sich sofort ein gelber Niederschlag von Jodsilber, der sich ebenso schnell in zugesetzter überschüssiger Jodkaliumlösung löste unter Abscheidung von unlöslichem Kaliumnitrat.

Es bildete sich wahrscheinlich dabei das Doppelsalz KJ.AgJ, welches bekannt ist. Dasselbe ist in wässeriger Lösung nur in koncentrierter Jodkaliumlösung beständig; beim Verdünnen mit Wasser fällt, (wahrscheinlich infolge von Dissociation), AgJ nieder. Auch die Lösung in Aceton zeigte diese Erscheinung; sie trübte sich, wenn sie mit Aceton verdünnt wurde. Diese Thatsache würde darauf hindeuten, dass, wenigstens in dieser Hinsicht, eine gesättigte Jodkaliumlösung in Aceton — die 2,5 Teile KJ in 100 Aceton enthält — gleichwertig ist einer gesättigten Lösung in Wasser, die 144 Teile KJ in 100 Wasser gelöst enthält.

21. PbJ_2 in Aceton.

Bei 14° waren nur Spuren gelöst.

Bei 59° in 10. 7063 gr der Lösung 0.0026 PbJ, also in 100 Teilen Aceton 0.02 PbJ_2.

22. $Bi(NO_3)_3 + 5aq$.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des Bi_2O_3.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmitt.
11.8595	1.8676	0°	49.06
7.2102	1.1229	0°	48.26
6.8200	0.9690	19°	42.23
4.6973	0.6555	19°	41.17

Die bei 0° gesättigte Lösung zersetzte sich in höherer Temperatur in freie Salpetersäure und basisches Salz, welches sich unlöslich abschied und durch Erniedrigung der Temperatur nicht mehr gelöst werden konnte. Daher nahm die Löslichkeit mit Erhöhung der Temperatur ab. Noch vor dem Siedepunkte des Acetons erfolgte eine stürmische Reaktion; Aceton wurde von der Salpetersäure oxydiert; infolgedessen war die Bestimmung des gelösten Salzes nur als Bi_2O_3 möglich.

Amylalkohol.

23. KCNS in Amylalkohol.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsm.
4.0716	0.0073	13°	0.18
4.7119	0.0526	65°	1.34
9.2153	0.1904	100°	2.10
6.8760	0.1468	100°	2.18
7.1823	0.2172	133.5°	3.11
4.9653	0.1538	133.5°	3.19

Die Löslichkeit wächst mit steigender Temperatur.

24. HgJ_2 in Amylalkohol.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsm.
4.3375	0.0288	13°	0.66
5.7893	0.2048	71°	3.66
7.9265	0.3990	100°	5.30
5.8665	0.2953	100°	5.30
4.6212	0.3959	133.5°	9.37
6.9320	0.6169	155.5°	9.76

Die Löslichkeit wächst mit steigender Temperatur: sie ist grösser, als zu erwarten wäre im Siedepunkt; indessen wird in diesem, wie auch im vorhergehenden Falle (KCNS in Amylalkohol) diese Unregelmässigkeit wahrscheinlich auf einem Versuchsfehler beruhen, indem die bei dem Siedepunkte herausgenommene Probe während der Operation des Herausnehmens durch Verdunsten scheinbar koncentrierter wird; merkwürdig ist allerdings die Uebereinstimmung zweier Versuche.

Das Quecksilberjodid erhält man aus der Lösung in schönen gelben Krystallen; auch bei 13°. Dieselben verwandeln sich jedoch von selbst in der Flüssigkeit nach einiger Zeit in rote.

25. PbJ_2 in Amylalkohol.

Bei 15° waren nur Spuren in Lösung.

Bei 133.5 in 8.7623 gr der Lösung 0.0015 gr PbJ_2, also in 100 Teilen nur 0.02 Teile PbJ_2.

Benzol.

26. $HgCl_2$ in Benzol.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmitt.
3.8192	0.0215	15°	0.56
2.9118	0.0148	15°	0.51
5.0305	0.0309	41°	0.62
4.3575	0.0371	55°	0.85
6.2525	0.1134	84°	1.84
3.8090	0.0660	84°	1.76

Die Löslichkeit wächst mit steigender Temperatur.

27. HgJ_2 in Benzol.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmittels a. d. Gleichg. beobacht.	berechn.	d
4.6479	0.0108	15°	0.23	0.22	+ 0.01
4.8178	0.0110	15°	0.22	0.22	0.00
6.1656	0.0548	60°	0.89	0.88	— 0.01
5.9017	0.0549	65°	0.93	0.95	— 0.02
4.7702	0.0602	84°	1.27	1.23	+ 0.04
4.9606	0.0592	84°	1.21	1.23	— 0.02

Die Löslichkeit wächst mit steigender Temperatur.

$L = 0.22 + 0.0147\ (t—15)$.

Auch aus der Lösung in Benzol kann man je nach Umständen die rote oder die gelbe Modifikation des Quecksilberjodids erhalten; jedoch ist hier die Erscheinung bei weitem nicht so charakteristisch und so scharf markiert, wie bei der Lösung in Aethylacetat.

Anilin.

28. $Pb\,J_2$ in Anilin.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile d. Lösungsmitt.
4.0001	0.0204	13°	0.51
3.3539	0.0164	13°	0.49
4.9157	0.0538	184°	1.10

Die Löslichkeit wächst mit der Temperatur.

Die Lösung selbst zeigt eine merkwürdige Erscheinung; sättigt man nämlich bei dem Siedepunkte und lässt dann wieder erkalten, so scheidet sich das Bleijodid in langen, schwach gelben, durchsichtigen Krystallnadeln aus, die sechsseitige wohlausgebildete Säulen mit stumpfen Enden sind. Beim

Erwärmen auf 100°, auch beim Auswaschen mit Alkohol verlieren sie plötzlich ihre Durchsichtigkeit und ändern auch ihre Farbe in ein Hochgelb um, ohne dass man unter dem Mikroskop eine Veränderung der Krystallflächen entdecken könnte. Die Vermutung, es liege hier ein Additionsprodukt des Anilins an PbJ_2 vor, ist ausgeschlossen, da aus eben derselben Lösung, nachdem sie erkaltet ist und sich die erwähnten Krystalle ausgeschieden haben, durch Abdampfen das Bleijodid in der gewöhnlichen Form der bekannten, glänzenden sechsseitigen Blättchen erhalten wird. Die Krystallform hängt hier blos von der Temperatur (bezw. der Koncentration) ab, und es existieren wahrscheinlich, wie bei HgJ_2, zwei Modifikationen in Lösung, von denen — wie dies gewöhnlich der Fall, — die eine weniger stabil ist und leicht in die andere unter Farbenänderung und Verlust der Durchsichtigkeit übergeht. Diese Dimorphie des Bleijodids ist bis jetzt von niemandem beschrieben worden; nur eine Andeutung von Deville wird sich wohl darauf beziehen: derselbe fand, dass Bleijodid, wenn es durch Auflösen von Blei in Jodwasserstoffsäure dargestellt wurde, „crystallise d'une manière remarquable.“ Mehr als diese allgemeine Aeusserung konnte ich nicht finden; selbst in dem Artikel über Polymorphie von Arzruni (in der neuesten, von Prof. Landolt veranstalteten Ausgabe Graham - Ottos), in welchem alle bekannten Fälle von Enantiomorphie zusammengestellt sind, ist Bleijodid gar nicht erwähnt.

Fällt man die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung mit Alkohol, so erhält man einen pulvrigen gelben Niederschlag von der gewöhnlichen Krystallform; setzt man jedoch zu derselben Lösung siedenden

Alkohol, so löst sich der anfangs gebildete Niederschlag in dem warmen, überschüssigen Anilin wieder und beim Erkalten schiessen die langen Nadeln an.

Bemerkt sei an dieser Sielle, dass man die neue Modifikation des Bleijodids auch aus Wasser erhalten kann, indem man heiss sättigt, abkühlt und, nachdem die Blättchen auskrystallisiert sind, die Mutterlauge dekantiert und abdampft. Allerdings ist sowohl die in kaltem Wasser lösliche Menge minimal, als auch krystallisiert sie nur teilweise in dieser Gestalt; jedoch kann man unter dem Mikroskop die Erscheinung recht deutlich beobachten. —

Aus Aceton und Amylalkohol erhält man je nach den Umständen die eine oder die andere Krystallform.

Je kleiner die Krystalle der neuen Modifikation, desto stabiler sind sie; die mikroskopischen Nadeln aus Wasser werden erst durch stärkeres Erhitzen gelb, während die 2—3 mm langen Nadeln, sobald das Anilin verdampft ist, von selbst die Farbe verändern.

Pyridin.

29. KJ in Pyridin.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes.	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile d. Lösungsmitt.
6.2209	0.0165	10°	0.26
6.5638	0.0172	10°	0.26
3.3933	0.0037	119°	0.11
3.4740	0.0039	119°	0.11

Die Löslichkeit nimmt ab mit Erhöhung der Temperatur.

30. KCNS in Pyridin.

Gewicht der Lösung in Gramm.	Gewicht des gelösten Salzes	Temperat.	Teile Salz auf 100 Teile des Lösungsmittels a. d. Gleich. beobachtet	berechnet	d
3.1133	0.1915	0°	6.86	6.75	+ 0.11
3.7990	0.2371	0°	6.65	6.75	— 0.10
3.3368	0.1943	20°	6.15	6.14	+ 0.01
4.0914	0.1882	58°	4.82	4.96	— 0.14
4.1779	0.1961	58°	4.92	4.96	+ 0.04
4.7150	0.1763	97°	3.88	3.76	+ 0.12
4.8243	0.1520	115°	3.25	3.21	+ 0.04
5.3407	0.1646	115°	3.18	3.21	+ 0.03

Die Löslichkeit nimmt ab mit Erhöhung der Temperatur. $L = 6.75 - 0.0308\ t$.

31. LiCl in Pyridin.

Die Lösung des wasserfreien Chlorlithiums in Pyridin bietet ziemlich komplicierte Erscheinungen, da sich das Pyridin mit dem Salze zu einer hydratähnlichen Verbindung zusammensetzt, wobei sich die Lösung bis auf 30° erwärmt. Der ungelöste Teil des Salzes aber ändert seine Zusammensetzung nicht und nimmt Pyridin nicht auf.

Bei 15° gesättigt enthält die Lösung:

in 2.2414 gr der Lösung 0.1619 gr LiCl, also in 100 Teilen Pyridin 7.78 LiCl.

Bei 100° befinden sich:

in 2.8619 gr der Lösung 0.3574 gr LiCl, also in 100 Teilen Pyridin sind gelöst 14.26 LiCl.

Lässt man die bei 100° gesättigte Lösung wieder auf 12° erkalten, so krystallisiert nichts aus und es befinden sich:

in 3.8786 gr der Lösung 0.4758 gr LiCl oder in 100 Teilen Pyridin 13.98 LiCl, also ebensoviel wie bei 100°.

Erwärmt man die Lösung nochmals bis zu ihrem Siedepunkte, welcher bei 124° liegt, so erfolgt, wie es scheint, partielle Dissociation und es scheidet sich LiCl als harte, zusammenhängende Rinde am Boden des Kolbens ab.

Die Lösung hält:
in 5.5727 gr 0.6339 gr LiCl; in 100 Teilen Pyridin sind gelöst 12.85 LiCl; diese Koncentration bleibt konstant.

Diese Lösung, sich selbst überlassen, erstarrt nach einigen Tagen ganz zu einer krystallinischen Masse; es bilden sich lange, gut ausgebildete Nadeln der Verbindung $LiCl + 2\ C_5H_5N$; giesst man etwas von der Lösung auf ein Uhrglas, so erstarrt sie sofort. Die Krystalle lösen sich nicht in Aether und man kann sie auf diese Weise von der Mutterlauge trennen; indessen erhält man fast immer den Pyridingehalt zu niedrig, weil erstens die Verbindung begierig Wasser anzieht und sich damit zersetzt (daher auch immer nach Pyridin riecht) und zweitens, weil sie über Schwefelsäure nach ein paar Tagen ihren ganzen Pyridingehalt abgiebt, wobei blos LiCl zurückbleibt. Nachstehend einige Zahlen:

I In 2.7094 gr der Verbindung sind 0.6339 gr LiCl
II „ 1.8910 „ „ „ „ 0.4315 gr LiCl
III „ 0.7579 „ „ „ „ 0.1619 gr LiCl

$LiCl : C_5H_5N = 14 : 26$ (I)
$= 10 : 18.4$ II)
$= 3.8 : 7.5$ (III) $= 1 : 2$

32. AgJ in Pyridin.

Jodsilber löst sich in beträchtlicher Menge in warmem Pyridin; beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung ein weisser, schön krystallisierter Körper,

wahrscheinlich ein Additionsprodukt des Pyridins (?); es wird jedoch schon in Zimmertemperatur gelb an der Luft, indem reines AgJ zurückbleibt, — und dies ohne Aenderung der Krystallflächen.

In 3.4217 gr der Lösung sind bei 10^0—0.0037 gr AgJ, also in 100 Teilen Pyridin 0.10 AgJ.

In 5.7270 gr der Lösung sind bei 121^0—0.4535 gr AgJ, also in 100 Teilen Pyridin 8.60 AgJ.

Ergebnisse der Untersuchungen.

a) Stöchiometrische Beziehungen.

Die Frage, inwiefern sich die Löslichkeit in die sonstigen stöchiometrischen Gesetzmässigkeiten einreihen lässt, wurde seinerzeit besonders von Kremers[1]) erörtert und für sehr verwickelt erklärt. Dieselbe Ansicht spricht Ostwald in seiner Allgemeinen Chemie aus. Auch die von mir erhaltenen Resultate rücken die Möglichkeit eines allgemein giltigen „Löslichkeitsgesetzes“ womöglich in noch weitere Ferne, da sie zeigen, wie 1) die verschiedenen Lösungsmittel sich verschieden verhalten; 2) dass die Löslichkeit in sehr vielen (wenn nicht in den meisten) Fällen von der Bildung hydratähnlicher Verbindungen mit dem Lösungsmittel — also von der chemischen Verwandtschaft abhängt; 3) dass auch die physikalische Anordnung der Moleküle, nicht nur die chemische Natur des Körpers von Einfluss auf die Löslichkeit ist. —

Demgemäss wurden durch meine Versuche nur gewisse allgemeine Beziehungen bestätigt, die schon bekannt oder doch angedeutet waren. Was die Salze betrifft, so waren am leichtesten löslich diejenigen, welche sich am leichtesten sublimieren bezw.

[1] Pogg. 92. 497 und 94. 87 u. 255.

schmelzen lassen. Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und -jodid waren die löslichsten; schwerer schon Kupferchlorid und Kobaltchlorür; von den leicht schmelzbaren steht an der Spitze Rhodankalium, sodann Chlorlithium und Jodkalium. In Bezug auf die Lösungsmittel galt bis jetzt der Satz, dass die vom „Wassertypus“ abgeleiteten Hydroxylverbindungen das grösste Lösungsvermögen haben; das Lösungsvermögen nimmt in dem Masse ab, wie das Molekulargewicht des Alkohol- oder Säurerestes über dasjenige der Hydroxylgruppe überwiegt. Diese Regel trifft im grossen und ganzen zu; dagegen giebt sie keinen Anhaltspunkt, um Verbindungen, die nicht hydroxyliert sind, zu vergleichen. Eine etwas allgemeinere Beziehung glaube ich gefunden zu haben. Das grösste Lösungsvermögen für anorganische Salze haben nämlich diejenigen Flüssigkeiten, welche bei niedrigem Molekulargewicht hohen Siedepunkt besitzen; umgekehrt haben Flüssigkeiten von höherem Molekulargewicht und niedrigem Siedepunkt das geringste Lösungsvermögen. Es würden sich also die Flüssigkeiten in Bezug auf ihr Lösungsvermögen nach dem Verhältnis des Molekulargewichts zum Siedepunkte ordnen lassen.

	Molekul. Gew.	Siedep.	Sied: M. G. Verhältnis
Wasser	18	100°	1 : 5.5
Glycerin	92	290°	1 : 3.1
Methylalkohol	32	66°	1 : 2.0
Aethylalkohol	46	78°	1 : 1.7
Aceton	58	58°	1 : 1.0
Aethylacetat	88	74°	1 : 0.8
Jodmethylen	257	182°	1 : 0.7
Aether	74	35.5°	1 : 0.5
Chloroform	119	61°	1 : 0.5

In der That ist Wasser das beste Lösungsmittel für Salze; Glycerin besitzt die Eigenschaften des Wassers in fast demselben Grade, da es nach Klever alle zerfliesslichen Salze und ausserdem noch viele andere löst; so die Sulfate von Kalium, Natrium, Calcium, Kupfer; Nitrate von Kalium, Natrium, Silber; ferner Chlorkalium, Chlornatrium, Borax, kohlensaures Kalium, Jodkalium, Jodquecksilber, Jodblei. Ein derartiges Lösungsvermögen kommt nach Lobry de Bruyn dem Methylalkohol nicht zu, trotzdem derselbe eine Stelle zwischen Wasser und Aethylalkohol einnehmen soll. Aceton löst von den Salzen schon viel weniger als Aethylalkohol; unter den von mir untersuchten Flüssigkeiten steht er jedoch obenan. Aethylacetat steht wieder zwischen Aceton und Aether.

Diese Regelmässigkeit hat nur für die Fettkörper einige Gültigkeit; allgemeinere Schlüsse lassen sich kaum daraus ziehen; in diesem Falle verstehe ich unter dem Lösungsvermögen die Zahl der Salze, welche überhaupt von einem Lösungsmittel gelöst werden. Von grossem Einfluss ist natürlich die Wahl der Temperatur, bei welcher man die Vergleichung anstellt; streng genommen dürfte man bei allen Flüssigkeiten nur die Löslichkeit bei dem Siedepunkte vergleichen, da sie sich alle bei diesem Punkte in demselben Zustand befinden, nämlich die gleiche Dampftension besitzen.

Nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Löslichkeit einiger Salze bei Zimmertemperatur (18^0—22^0); wie wir daraus sehen, verhält sich besonders Quecksilberchlorid abweichend von der oben gegebenen Regel.

In 100 Teilen des Lösungsmittels sind gel.

Salz	Wasser	Glyc.	Meth.-Alkoh.	Aeth.-Alkoh.	Aceton.	Aeth.-acetat	Aether
KJ	144	40	16.5	1.75	2.47 (b. Siedep. = 1.18)	—	—
$CuCl_2$	sehr leicht löslich	—	68.0	53.0	1.40	—	—
$AgNo_3$	227.3	—	3.72	3.1	0.35	—	—
$HgCl_2$	7.39	7.5	66.9	49.5	126.8	29.4	6.38
HgJ_2	Spuren 0.7	0.3	3.16	2.09	3.33	1.56	0.8

Während sich Quecksilberchlorid in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur mässig löst, ist es reichlich in Methylalkohol löslich; Aethylalkohol löst weniger, wie vorauszusehen, aber Aceton wieder eine ganz erstaunliche Menge. Auch das Quecksilberjodid, das doch von fast allen organischen Lösungstmitteln aufgenommen wird, löst sich merkwürdiger Weise in Wasser in höchst geringer Menge.

b. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die beobachteten Veränderungen der Löslichkeit mit der Temperatur:

	Aether	Aethyl-acetat	Aceton	Amyl-alkoh.	Benzol	Anilin	Pyrid.
Es wächst die Löslichkeit m. steigender Temperatur bei:	Queck-silber-jodid	Kobalt-chlorür Queck-silber-chlorid Queck-silber-jodid (rotes) Zinn-chlorür + 2aq	Blei-jodid Queck-silber-chlorid Queck-silber-jodid	Rhodankl. Blei-jodid Queck-silber-jodid	Queck silber-chlorid Queck-silber-jodid	Blei-jodid	
Die Löslichkeit nimmt ab mit steigender Temperat. bei:		Rhodan-kalium	Kalium-jodid Lithium-chlorid				Kalium jodid.
Die Löslichkeit ist unabhängig von der Temperat. bei:	Queck-silber-chlorid Zinn-chlorür + 2aq	Queck-silber-jodid (gelbes)	Rhodan-kalium Kobalt-chlorür Silber-nitrat				

Im allgemeinen wächst, den gewöhnlichen Erfahrungen bei Wasser entsprechend, die Löslichkeit mit steigender Temperatur; auffallend ist jedoch die verhältnismässig grosse Zahl von Ausnahmen, die weder an ein bestimmtes Salz, noch an ein bestimmtes Lösungsmittel geknüpft zu sein scheinen.

Bei Jodkalium finden wir Abnahme der Löslichkeit mit Zuwachs der Temperatur in beiden hier verwandten Flüssigkeiten; dagegen nicht in Wasser.

Bei Quecksilberchlorid ist in Aether eine konstante Löslichkeit beobachtet worden; in allen anderen Lösungsmitteln wächst sie mit steigender Temperatur.

Bei Rhodankalium endlich ist die Löslichkeit konstant in Aceton, sie nimmt ab in Aethylacetat und Pyridin und wächst mit Erhöhung der Temperatur in Amylalkohol.

c. Lösungen dimorpher Körper.

Es wurde bislang angenommen, dass bei Fällen, wo Zersetzung oder Dissociation ausgeschlossen sind, wenn die Löslichkeitskurve eine plötzliche Richtungsänderung erfährt, nicht der Zustand des gelösten Salzes, sondern des ungelösten überschüssigen sich bei dieser Temperatur ändert; da nun die Löslichkeit durch das Gleichgewicht des festen und gelösten Salzes bedingt sein soll, so wäre diese Richtungsänderung lediglich auf den erwähnten Umstand zurückzuführen. Da ferner dimorphe Körper Lösungen von derselben Natur gaben, so schien es, dass, wie Ostwald sagt: „durch den Lösungsakt die besondere Anordnung, welche den Unterschied der Gestalt bedingte, zerstört worden sei.“

Durch vorliegende Versuche wird die Allgemeingiltigkeit dieser Sätze beschränkt.

Bekanntlich unterscheiden sich die beiden Modifikationen des Quecksilberjodids ausser der Farbe noch dadurch von einander, dass die rote Modifikation tetragonal, die gelbe rhombisch krystallisiert. Löst man nun die rote Modifikation in Aethylacetat auf,

so krystallisiert aus der Lösung beim Abdampfen gelbes Salz; seine Löslichkeit ist konstant. Danach wäre also, dem Satz Ostwalds entsprechend, die besondere Anordnung der Moleküle durch den Lösungsakt zerstört. Erwärmt man aber die Lösung über 23°, so löst sich rotes Quecksilberjodid als solches auf; seine Löslichkeit steigt proportional der Temperatur, während die des gelben weiter konstant bleibt; kühlt man die heiss gesättigte Lösung ab, so erhält man rote Krystalle. Alle diese Erscheinungen gehen vor sich, ohne dass sich der ungelöste Anteil im Geringsten verändert. Dass beide Modifikationen in der That nebeneinander existieren und nicht erst beim Auskrystallisieren die eine in die andere übergeht, dafür zeugt der Umstand, dass beim Abdampfen der heiss gesättigten Lösung — auch wenn man sie dabei im Sieden erhält — sich gleichzeitig rotes und gelbes Salz ausscheidet, entsprechend dem bei 23° und dem von 23°—79° gelösten Anteil. Nach der Theorie wäre zu erwarten, dass sich HgJ_2 überhaupt nur als gelbe Modifikation lösen würde, da ja nur solche bei der Vergasung erhalten wird. Dies ist auch in der That der Fall, so lange die Lösung von HgJ_2 verdünnt ist; bei einer bestimmten Koncentration jedoch hört dieser vollkommene Gaszustand auf, da die Moleküle sich zu dicht bei einander befinden; es treten hier analoge Erscheinungen auf, wie bei Gasen nahe ihrem Verflüssigungspunkte; dieselben gehorchen auch nicht mehr den Gasgesetzen.

Eine Lösung nur des roten HgJ_2 in Aethylacetat lässt sich überhaupt nicht darstellen, da diese Modifikation nur bei einer bestimmten Koncentration der Lösung existenzfähig ist; ja, wir können sagen: das rote Quecksilberjodid ist unlöslich in Aethyl-

acetat — denn es setzt sich darin zum gelben Salze um, wohl aber ist es löslich in einer gesättigten Lösung des gelben. Es gelten hier die Worte A. Etards[1]): „Ein Salz kann niemals als nur im Lösungsmittel gelöst angesehen werden, ausser wenn man eine unendliche Verdünnung hätte; sonst handelt es sich immer um Lösungen in Lösungen verschiedener Koncentration, die auf den gelösten Körper in verschiedener Weise reagieren können." Dieselbe Ansicht vertritt auch Berthelot in seinem „Essai de la mécanique chimique."

Aehnlich wie bei Quecksilberjodid ist der Vorgang bei der Lösung des Bleijodids in Anilin. Auch dort kann man durch verschiedene Temperatur und Koncentration die eine oder die andere Modifikation erhalten. Derartige Fälle sind übrigens auch früher schon beobachtet worden. Haidinger[2]) erhielt $ZnSO_4 + 7H_2O$ aus verdünnten Lösungen rhombisch, aus koncentrierten monoklin. Lecoq de Boisbaudran[3]) erhielt ähnliche Resultate mit Hydraten von $MgSO_4$, $CuSO_4$ und $CoSO_4$. Die allotropen Modifikationen des Schwefels verhalten sich wesentlich ebenso, wie eine interessante Arbeit von W. Muthmann[4]) darthut. Aus der Lösung des Schwefels in Terpentin erhielt er die drei ersten Modifikationen, aus Alkohol die erste und dritte, aus Benzol blos die dritte u. s. w. Die verschiedenen Lösungsmittel verhalten sich, wie auch aus meinen Versuchen hervorgeht, verschieden.

---

[1] Compt. rend. 113. 854.
[2] Pogg. Ann. 1827. 11. 177.
[3] Compt. rend. 66. 497.
[4] Zeitschr. f. Krystallog. 1890. 17. 337.

Nach Obigem müssen wir also den Unterschied der verdünnten und der koncentrierten Lösungen hervorheben; in den ersteren kommen wahrscheinlich die besonderen Modekularkräfte ausser Betracht, und es wirken nur die, allen Gasen gemeinsamen Repulsivkräfte; in koncentrierteren dagegen können infolge der grösseren gegenseitigen Nähe der Moleküle die speciellen Anziehungskräfte zur Geltung gelangen und sich bei etwaiger Zustandsänderung (Abscheidung der Krystalle) sofort bethätigen.

d) Die Verbindungen der Salze mit den Lösungsmitteln.

Ohne auf die viel umstrittene Frage der Existenz von Krystallwasserverbindungen in Lösung einzugehen, die nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehört, müssen wir doch einige Worte den Verbindungen der Salze mit den organischen Lösungsmitteln widmen, in welchen das Krystallwasser durch Aceton, Pyridin u. s. w. ersetzt ist. Derartige Fälle mehren sich von Tag zu Tag und ihre Zahl dürfte noch erheblich grösser werden; sie können jedoch sehr leicht bei der Untersuchung übersehen werden, da sie nicht so stabil und auch nicht so krystallisationsfähig wie die entsprechenden Hydrate sind; oft erfährt man nur durch Zufall von ihrer Existenz.

Dargestellt sind bis jetzt ausser den am frühesten bekannten Chlorcalciumverbindungen folgende:

$LiCl + 4C_2H_5.OH$ (Simon l. c.)
$LiCl + 3CH_3.OH$ (Simon)
$CoSO_4 + 2CH_3.OH$ (Lobry de Bruyn)
$CuSO_4 + 2CH_3.OH$ (de Forcrand)
$CuCl_2 + 2CH_3.OH$ (Étard)
$HgCl_2 + 2CH_3.OH$ (Timofeiew)

Mit Aceton in dieser Arbeit:

$LiCl + CH_3.CO.CH_3$

$CoCl_2 + CH_3.CO.CH_3$

Mit Pyridin:

$LiCl + 2C_5H_5N$.

Die Verbindung $CuCl_2 + 2CH_3OH$ zeigt grosse Analogie mit $CoCl_2 + CH_3.CO.CH_3$. Die Lösung des wasserfreien Kupferchlorids in Methylalkohol ist nach Étard, wenn man sie kalt sättigt, braun; erwärmt man sie aber über 30°, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von der obigen Formel, der sich bei weiterem Erwärmen mit grüner Farbe löst. (Diese Farbenerscheinung wäre als ein Beweis für die Existenz der Krystallalkoholverbindung in Lösung zu betrachten.) Bei Kobaltchlorür lösen sich bei Zimmertemperatur 9.2 Teile in 100 Teilen Aceton; lässt man die Lösung auch tagelang stehen, so nimmt sie doch nichts mehr auf. Sobald man aber erwärmt, steigt die Löslichkeit über $100^0/_0$, indem sich die „Krystallacetonverbindung" bildet, welche in der Lösung bestehen muss, da beim Erkalten nichts auskrystallisiert.

Interessant ist ferner die Verbindung des Chlorlithiums mit Aceton. Wie wir gesehen haben, nimmt die Löslichkeit des wasserfreien LiCl in Aceton mit steigender Temperatur proportional desselben ab, bis zu etwa 50°, wo sie plötzlich ihre Richtung ändert. Die Deutung bietet sich von selbst dar. In der Lösung bei 60° existiert die Verbindung LiCl + 1 Molekül Aceton; nun bildet aber gewöhnlich LiCl Verbindungen mit Wasser, Pyridin u. s. w. mit 2 Molekülen des Lösungsmittels; es ist also wahrscheinlich, dass eine ebensolche Verbindung bis 50° existiert, sich aber oberhalb dieser Temperatur in Aceton und wasserfreies

LiCl spaltet; dagegen bleibt LiCl + 1 Molek. Aceton, welches neben der vorigen Verbindung in der Lösung bestand, auch bei 60° bestehen ohne sich zu dissocieren; wir erhalten ja diese Verbindung aus der bei 60° gesättigten Lösung.

Von besonderer Wichtigkeit ist bei meinen Versuchen die Thatsache, dass auch nicht hydroxylierte Körper (Aceton, Pyridin) in Metallsalzen das Krystallwasser zu ersetzen im Stande sind; es ist dies wohl eine Eigenschaft, die überhaupt den Lösungsmitteln — in grösserem oder geringerem Masse — zukommt. — Bei manchen organischen Verbindungen war diese Erscheinung schon früher bekannt.

Schlussbemerkungen.

Aus vorliegendem Material ergeben sich keine allgemeinen Folgerungen, da ja auch meine Arbeit nicht den Zweck hatte, eine Theorie zu stützen oder zu widerlegen, sondern nur experimentelle Daten zu erbringen. Soll ich jedoch in wenigen Worten das Resultat dieser Arbeit zusammenfassen, so ist es dieses, dass noch viel zu wenig Material vor uns liegt, als dass es uns gestattet sein sollte, weitgehende Folgerungen über die Löslichkeit und die Natur der Lösungen daraus zu ziehen. —

Diese Versuche wurden im Wintersemester 1893/94 im Laboratorium des II. chem. Instituts der Königlichen Universität zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Landolt meinen aufrichtigen Dank für die freundliche Teilnahme auszusprechen, welche derselbe mir während der Zeit meiner Arbeiten in seinem Institut bewiesen hat. Gleichzeitig versichere ich meines herzlichen Dankes den Herrn Privatdocenten Dr. E. Rimbach für alle Liebenswürdigkeit, die er mir bei der Anfertigung vorstehender Arbeit unausgesetzt hat zu Teil werden lassen.

Thesen.

I.

Die Aufgabe der exakten Forschung besteht darin, die sogenannten „Eigenschaften der Materie“ in Kräfte beziehungsweise Energieformen aufzulösen und auf diese Weise den Begriff der Materie aus den Naturwissenschaften zu eliminieren.

II.

Die dimorphen Körper können in Lösung in beiden Modifikationen nebeneinander existieren.

III.

Die meisten Fortschritte hat die Landwirtschaft der Chemie zu verdanken.

Vita.

Natus sum Stanislaus de Laszczynski anno MDCCCLXXII pridie kalend. August. in vico Grabów prope urbem Wresniam sito, patre Ladislao, qui tum possessor huius agri erat, matre Maria e gente Moraczewska, parentibus carissimis, quos adhuc vivere ex animo gaudeo. Fidem confiteor catholicam. Scholas frequentavi gymnasium in oppido Ostrowo, tum gymnasium in oppido Szrem, in magno ducatu Posnaniensi sita. Postremo Cracoviam in gymnasium St. Annae me contuli, quam scholam anno MDCCCLXXXX maturitatis examine absoluto reliqui, ut universitatem litterarum Jagellonicam (Cracoviae) adirem. Quam in universitatem m. Octobr. eiusdem anni receptus, chemiae studio operam dedi atque cum alios professores, tum Olszewski, Witkowski, Smolka, Szajnocha, viros illustrissimos audivi. Sequenti vero anno Berolinum me contuli, ubi universitatem litterarum Friderici Guilelmi adii. Berolini cum professorum Landolt, Kundt(†), Liebermann, Klein, Biedermann, Rimbach, Brückner, Wahnschaffe lectiones audiebam, tum institutum, quo metallorum experimenta aguntur, frequentabam. Nunc vero quattuor fere annos in studiis chemicis versatus, omnibus praeceptoribus meis in hac academia docentibus optime de me meritis gratias quam maximas ago semperque habebo.